

4P061 フェノール-d₆分子のドップラーフリー高分解能分光

(神戸大分子フォト・京大院理*) 豊谷仁男、笠原俊二、馬場正昭*、加藤肇

【序】単一モード紫外レーザーを用いた多原子分子の回転準位まで分離した高分解能電子スペクトルの研究の多くはレーザー光・分子線交差法で行われている。この分光法では回転温度が数 K まで冷やされるため、回転線の本数が少なくなり解析・帰属が比較的容易になるという利点と high J 、high K の回転線の情報が失われてしまうという欠点がある。そこで本研究では、常温中での多原子分子の高分解能電子スペクトルを測定することが可能なドップラーフリー偏光分光法により、レーザー光・分子線交差法でしか研究されていなかったフェノール-d₆(C₆D₅OD)分子について、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0^0_0 バンドと 0^0_0 バンドから 926 cm^{-1} 高波数側に観測される 12^1_0 バンド(ring breathing)の高分解能電子スペクトルの測定を行い、high J 、high K の回転線の帰属および分光定数を決定することができたので報告する。ドップラーフリー偏光分光法には、1) 常温でのドップラーフリー吸収スペクトルを高感度に観測することができる、2) pump 光の偏光を選ぶことにより、 P 、 R -枝(円偏光のとき)と Q -枝(直線偏光のとき)とを区別して観測することができるなどの特徴があり、複雑な準位構造をもつ多原子分子の励起状態を観測するのに非常に有用な方法である。

【実験】測定は石英基板を両端に取り付けた長さ 140 cm のセルを使用し、この中に約 10~30 mTorr のフェノール-d₆ 分子を封入して常温で行った。測定試料にはフェノール-d₆(Isotech : 99 % D)をそのまま用いた。励起光源には Nd: YAG レーザー励起の単一モード波長可変色素レーザー(Coherent CR899-29、色素: Rhodamine 110、出力 500 mW、線幅 1 MHz)の出力光を、第二高調波発生外部共振器(SpectraPhysics WavetrainSC)に導入し単一モード紫外レーザー光(出力 40 mW)を得た。この紫外レーザー光をビームスプリッターで pump 光と probe 光(強度比 3:1)に分割する。probe 光は直線偏光に、pump 光は円偏光にし、それぞれを左右両方向から光路が重なるように測定セルに入射させドップラーフリー偏光分光法を行った。また、スペクトル線の絶対周波数を決定するためにレーザー光の一部を用いて、ヨウ素分子のドップラーフリー吸収スペクトルおよびマーカータロン透過光強度をフェノール-d₆分子のスペクトルと同時に測定した。図 1 にドップラーフリー偏光分光法の実験配置図を示した。

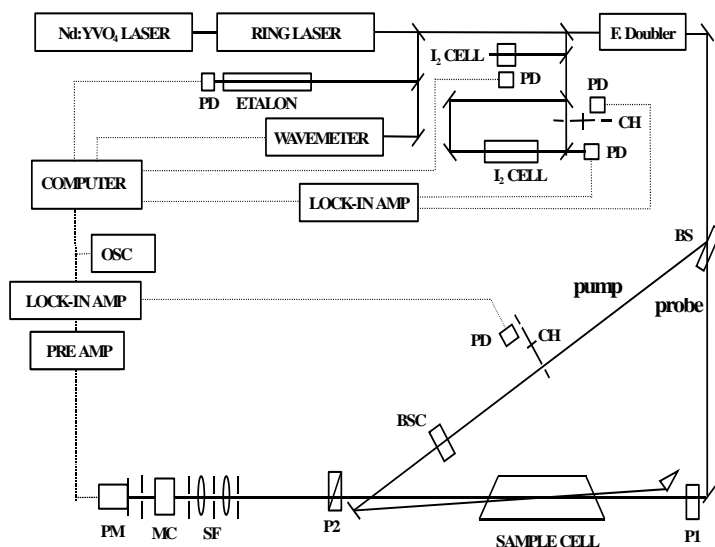


図 1. 実験配置図 (F. Doubl: Frequency doubler, P1,P2: Polarizer, BS: Beam splitter, BSC: Babinet-Soleil compensator, SF: Spatial filter, CF: Color filter, MC: Monochromator, CH: Chopper, PM: Photomultiplier)

【 0^0_0 バンド】フェノール- d_6 分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 0^0_0 バンドをドップラーフリー偏光分光法により $36466.0 \sim 36526.0 \text{ cm}^{-1}$ の領域で回転準位まで分離して観測することができた。観測された回転線は b -型遷移の P 、 R -枝(pump 光を円偏光にして観測)であり、その線幅は約 20 MHz であった。得られたスペクトルの解析から $J=3\sim 130$ 、 $K_a=0\sim 50$ におよぶ約 12,000 本の回転線の帰属をすることができた。また、これらの回転線にはエネルギーシフトなどは観測されなかった。図 2 に観測された 0^0_0 バンドのスペクトルの一部を、表 1 には帰属した回転線の遷移周波数を最小二乗解析することによって高精度且つ高次の項まで決定することができた基底状態 $S_0(v''=0)$ と励起状態 $S_1(v'=0)$ の分光定数を示した。

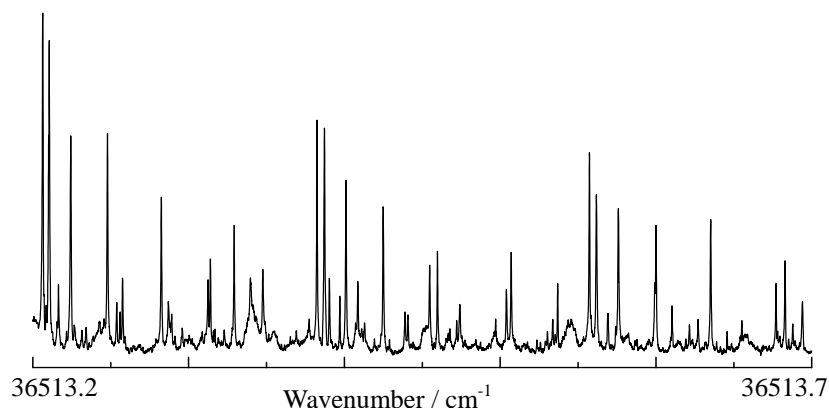


図 2. ドップラーフリー偏光分光法によって観測されたフェノール- d_6 分子の 0^0_0 バンドのスペクトルの一部 (0.5 cm^{-1} の領域を表示)

【 12^1_0 バンド】フェノール- d_6 分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移の 12^1_0 バンド(ring breathing)をドップラーフリー偏光分光法により $37419.5 \sim 37449.5 \text{ cm}^{-1}$ の領域で回転準位まで分離して観測することができた。観測された回転線は 0^0_0 バンド同様 b -型遷移の P 、 R -枝(pump 光を円偏光にして観測)であり、その線幅も同様に約 20 MHz であった。図 3 に観測された 12^1_0 バンドのスペクトルの一部を示した。

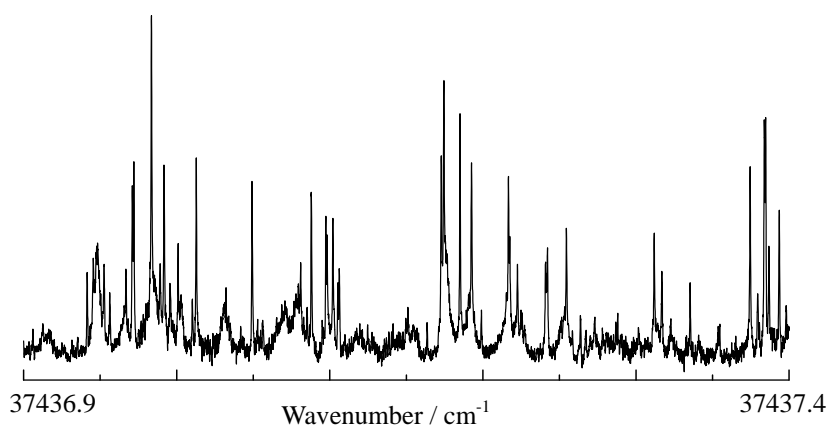


図 3. ドップラーフリー偏光分光法によって観測されたフェノール- d_6 分子の 12^1_0 バンドのスペクトルの一部 (0.5 cm^{-1} の領域を表示)

表 1. 決定した分光定数(cm^{-1})

State	
A''	0.15525674(9)
B''	0.0781250(2)
C''	0.05198308(4)
$S_0(v''=0) \Delta_J''$	$3.30(2) \times 10^{-9}$
Δ_{JK}''	$4.56(8) \times 10^{-9}$
Δ_K''	$1.509(7) \times 10^{-8}$
δ_J''	$1.112(9) \times 10^{-9}$
δ_K''	$8.27(7) \times 10^{-9}$
A'	0.14693590(2)
B'	0.078061835(6)
C'	0.051016882(2)
Δ_J'	$3.8960(6) \times 10^{-9}$
Δ_{JK}'	$3.683(5) \times 10^{-9}$
$S_1(v'=0) \Delta_K'$	$1.437(2) \times 10^{-8}$
δ_J'	$1.3518(3) \times 10^{-9}$
δ_K'	$8.763(2) \times 10^{-9}$
Φ_{JK}'	$5.3(4) \times 10^{-15}$
Φ_{KL}'	$-7.0(2) \times 10^{-14}$
Φ_K'	$9.4(6) \times 10^{-14}$
T_0	36518.604255(4)
Std.	0.00011
Lines	12338